Über einige Derivate

des

Di- und Trichlor-Aethers.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Wilhelm Schumacher

aus Diethe, Pr. Hannover.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1892.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

Die ersten eingehenden Arbeiten über die Chlorierung des Aethyläthers und die Constitution des dabei entstehenden Dichloräthers sind von A. Lieben[1]) ausgeführt.

Seine Untersuchungen erstreckten sich nur auf den Dichloräther, da er nur diesen als Einwirkungsprodukt von Chlor auf den Aethyläther isolieren konnte und veranlassten ihn zu der Schlussfolgerung, dass derselbe die Constitution $\begin{matrix} C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!O$ besitzen müsse. Er konstatierte also die auffallende Thatsache, „dass das Chlor bei seiner Einwirkung auf den Aether, dessen Molekül wir uns der Formel $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!O$ entsprechend ganz symmetrisch gebaut denken, gerade nur ein Aethyl angreift und das andere verschont". Die Ursache hiervon glaubt er darin zu finden, dass als erstes Produkt der Einwirkung ein wirklicher Monochloräther entsteht; dieser sich aber sogleich weiter in Dichloräther verwandelt, indem gleichsam das bereits eingetretene Chlor anziehend auf ein zweites Chloratom wirkt und so den Eintritt desselben in denselben Atomkomplex veranlasst. Für diese Erklärung scheint ihm auch der Umstand zu sprechen, dass es ihm nicht gelang, Monochloräther darzustellen.

[1]) Ann. 146, 181.

Lieben lässt die Frage noch unentschieden, welche Stellung die beiden Chloratome in der einen Aethylgruppe einnehmen. Erst die Arbeiten von O. Jakobsen [1]) und Abeljanz [2]) stellten unzweifelhaft fest, dass die Constitution des Dichloräthers $\begin{matrix}CH_2ClCHCl\\CH_2CH_2\end{matrix}>O$ ist. Nach O. Jakobsen erfolgt die Substitution der Wasserstoffatome im Aether in folgender Reihenfolge $\begin{matrix}{}^{2\ 3\ 4\ \ 1\ 5}\\CHHHCHH\\CH_3CH_2\end{matrix}>O$. Demnach werden zunächst in der einen Aethylgruppe sämtliche Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt und dann erst findet die Einwirkung in derselben Reihenfolge in der zweiten Aethylgruppe statt.

Darstellung von Dichloräther und Trichloräther.

Den Dichloräther stellte ich nach der von Lieben gegebenen Vorschrift dar, indem ich trocknes Chlorgas in wasserfreien Äther bei 15° einleitete. Da der Dichloräther, wie Lieben angiebt, sich beim destillieren ziemlich stark zersetzt und somit nur schwer ein reines Produkt zu erhalten ist, so führte ich die Destillation des gechlorten Äthers im luftverdünnten Raume aus. Zunächst destillierte ich unter gewöhnlichem Druck bis 110°, da bis zu dieser Temperatur keine bemerkenswerte Zersetzung des Kolbeninhaltes eintritt. Dieser Vorlauf musste, wenn er überhaupt entstanden war, Monochloräther enthalten, der nach O. Jakobsen thatsächlich als erstes Einwirkungsprodukt von Chlor auf Äther

[1]) Ber. 4, 215.
[2]) An. 164, 212.

entstehen und bei 97° sieden soll. Trotzdem ich mit ziemlich grossen Mengen arbeitete, gelang es mir ebenso wenig wie Lieben den Monochloräther zu erhalten. Trotz wiederholter Destillation dieses Produktes liess sich keine Fraktion gewinnen, welche durch einigermassen konstanten Siedepunkt den Anspruch auf einen einheitlichen Körper hätte machen können. Das Thermometer stieg stets ziemlich gleichmässig vom Siedepunkt des Äthers bis 110°. Leider giebt O. Jacobsen in der kurzen Notiz über seine Arbeit über gechlorte Äther [1]) keine Angaben, unter welchen besonderen Bedingungen er den Monochloräther erhalten hat, so dass ich auf die Darstellung desselben verzichten musste.

Die Destillation des Hauptproduktes führte ich, wie schon erwähnt, im luftverdünnten Raume aus. Da unter vermindertem Druck der Dichloräther unter 100° siedete, so benutzte ich zugleich sehr vortheilhaft den Hempel'schen Perlenaufsatz. Zunächst teilte ich das Destillat in drei grosse Fraktionen. Von diesen hatte die erste das specifische Gewicht 1,16, die zweite 1,20 und die dritte 1,305 bei 15°. Das spec. Gewicht des Dichloräthers beträgt nach Lieben 1,174 bei 22°. Die mittlere Fraktion, welche bei weitem die grösste war, musste demnach hauptsächlich Dichloräther enthalten, während sich in dem Nachlauf Trichloräther befinden musste. Nach weiterer dreimaliger Destillation erhielt ich die Hauptfraktion bei 100 mm. Druck bei 80° bis 81° vom spec. Gewicht 1,169 und eine höher siedende Hauptfraktion bei 102°—103° vom spec. Gewicht 1,302. Das erste musste Dichloräther, das zweite Trichloräther sein. Eine ganze Reihe von Chlor-Bestimmungen ergab für das erste Produkt 47 % Cl,

[1]) Ber. 4, 215.

während Dichloräther 49,65 % verlangt; für das zweite 57,5 % Cl, während Trichloräther 60 % Chlor enthält. Ich hatte also weder reinen Dichloräther noch reinen Trichloräther. Auch eine weitere Destillation führte zu keinem günstigeren Resultate. Nach fünfmaliger Destillation erscheint eine Verunreinigung des Dichloräthers durch Monochloräther und des Trichloräthers durch Dichloräther als ausgeschlossen, da in beiden Fällen die Siedepunkte etwa 40° auseinanderliegen. Es mussten demnach auch unter vermindertem Druck bei verhältnissmässig niedriger Temperatur Zersetzungen eingetreten sein, wofür auch der jedesmalige nicht unbeträchtliche kohlige Rückstand im Kolben sprach. Die Destillation im luftverdünnten Raume hatte also nur das Resultat gehabt, dass es mir gelungen war, zum ersten Male eine grössere Menge annähernd reinen Trichloräthers durch direkte Chlorierung des Äthers zu gewinnen. O. Jakobsen hatte bereits nachgewiesen, dass in dem bei gewöhnlichem Druck über 155° bleibenden Destillations-Rückstande Trichloräther enthalten ist.

Zersetzung des Dichloräthers durch Wasser.

Schon Lieben hat, als er zuerst den Dichloräther darstellte, die Einwirkung von Wasser auf diesen Körper beobachtet und auch später diese Untersuchungen wiederholt; er hat jedoch das dabei entstehende Aldehydalkoholat weder isoliert noch als solches erkannt. Er sagt darüber folgendes:

„Wenn man Dichloräther bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Wasser schüttelt, so löst sich der grösste Teil unter Erwärmung und Bildung von Chlorwasserstoffsäure auf.“ Auch die

Einwirkung von Alkali, die zu einem ähnlichen Resultat führt, aber so energisch ist, dass eine teilweise Zerstörung des Aldehydalkoholats bewirkt wird, ist von ihm beobachtet worden.

O. Jakobsen hat zuerst erkannt, dass Wasser auf Dichloräther in der Weise einwirkt, dass Salzsäure und $CH_2ClCHOH$ entsteht, ein Körper, der bei

$$C_2H_5>O$$

95° bis 96° siede.

Abeljanz[1]) nahm diese Untersuchungen wieder auf. Nach ihm ist die Zersetzung des Dichloräthers nur eine vollständige bei andauerndem Erwärmen über 100° im zugeschmolzenem Rohre.

Auch die Einwirkung von KOH auf Dichloräther hat er auf das eingehendste studiert. Er kommt dabei zu der Ansicht, dass in beiden Fällen als erstes Produkt das Aldehydalkoholat entsteht, welches sich leicht in das Condensationsprodukt

$$\begin{matrix} CH_2ClCHOC_2H_5 \\ >O \\ CH_2ClCHOC_2H_5 \end{matrix}$$

verwandele. Das Aldehydalkoholat konnte er nicht isolieren.

Herr Dr. Fritsch machte nun die Beobachtung, dass die Zersetzung des Dichloräthers durch Wasser sehr leicht und vollständig vor sich geht, wenn die entstehende Salzsäure sofort durch Hinzufügen von gepulvertem Marmor entfernt wird. Auf seine Veranlassung und unter seiner Leitung führte ich die vorliegenden näheren Untersuchungen darüber aus.

---

[1]) Ann. 164, 212.

Die Zersetzung des Dichloräthers durch Wasser geschah in folgender Weise. Zu 100 Teilen Wasser und 40 Teilen gepulverten Marmors werden unter häufigem Umschütteln durch einen Tropftrichter langsam 100 Teile Dichloräther zufliessen gelassen. Je nachdem man den Aether schneller oder langsamer zutropfen lässt, geht auch die Reaktion schneller oder langsamer vor sich. Bei schnellem Verlauf der Reaktion, tritt Erwärmung der Flüssigkeit ein. In diesem Falle ist wegen der leichten Zersetzbarkeit des Aldehydalkoholates ein Abkühlen notwendig. Das Verhältnis des Wassers zum Äther kann man beliebig wählen. Bei Anwendung won sehr wenig Wasser verläuft der Zersetzungsprozess nur langsam, während bei Anwendung von viel Wasser die Ausbeute beträchtlich vermindert wird, da das Wasser ziemlich bedeutende Mengen des Alkoholates löst. Wenn man mit den oben angegebenen Mengenverhältnissen arbeitet, so erhält man etwa 90 Prozent der theoretisch möglichen Ausbeute.

Übrigens ist noch die Vorsicht zu beobachten, dass man, nachdem scheinbar die Reaktion schon vollendet ist, das gebildete Aldehydalkoholat unter öfterem Umschütteln noch einige Stunden mit dem Wasser und Marmor in Berührung lässt, um sicher zu gehen, dass sämtlicher Äther wirklich zersetzt ist. Nachdem dies geschehen, filtriert man von dem übriggebliebenen Marmor ab und trennt die beiden Flüssigkeiten im Scheidetrichter. Das so erhaltene Monochloraldehydalkoholat trocknet man wiederholt durch Chlorcalcium, da es ziemlich viel Wasser gelöst enthält und hartnäckig festhält. Die Chlorbestimmungen von drei zu verschiedenen Zeiten dargestellten Produkten ergaben folgendes Resultat.

I. 0,2686 gr. Substanz = 0,3099 AgCl
II. 0,1816 gr. „ = 0,21 „
III. 0,1816 gr. „ = 0,207 „

Das ergiebt in derselben Reihenfolge
28,6, 28,64, 28,70 % Chlor,
ferner ergaben

0,232 gr. Substanz 0,328 CO_2 und 0,1345 H_2O, d. h. 38,56 % Kohlenstoff und 7,24 % Wasserstoff. Stellt man die Ergebnisse zusammen, so erhält man:

$CH_2ClCH\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix}$

	gefunden	berechnet auf
Kohlenstoff	38,56	38,55
Wasserstoff	7,24	7,23
Chlor	28,65	28,51
Sauerstoff		25,71
		100,00

Das erhaltene Produkt hat demnach die Zusammensetzung $C_4H_9ClO_2$. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2ClCHCl\\ >O\\ C_2H_5\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_2ClCHOH\\ >O\\ C_2H_5\end{matrix} + HCl.$$

Die Bestimmung der Dampfdichte nach Victor Meyer ergab wegen der leichten Zersetzlichkeit des Körpers keine stimmenden Resultate.

Das Monochloraldehydalkoholat ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, die auch in Kältemischung nicht erstarrt. Es brennt mit grüngesäumter Flamme und hat einen an Aldehyd erinnernden aber angenehmeren Geruch. Es greift die Schleimhäute sehr stark an. Wenn man längere Zeit damit arbeitet, führt es, wie ich an mir selber erfahren habe, zu heftiger Entzündung der Augen.

Es ätzt die Haut und verursacht namentlich an den Fingernägeln mehrere Tage dauernde Schmerzen. Es löst sich in etwa 30 Theilen Wasser, aus der wässrigen Lösung lässt es sich, wenn auch nur in geringer Menge durch Chlorcalcium wieder aussalzen. Sein specifisches Gewicht wurde bei 15° gleich 1,103 gefunden. Beim Erwärmen der Substanz tritt Zersetzung ein. Der Verlauf dieser Zersetzung von 200 gr. Monochloraldehydalkoholat bei wiederholter Destillation ist aus folgender Tabelle ersichtlich.

Temperatur	Reihenfolge der Destillationen. I	II	III	IV
80°–90°	4 gr.	26 gr.	37 gr.	53 gr.
90°–100°	55 gr.	45 gr.	27 gr.	13 gr.
100°–150°	60 gr.	22 gr.	13 gr.	2 gr.
150°–160°	75 gr.	94 gr.	106 gr.	112 gr.
Summa	194 gr.	187 gr.	183 gr.	180 gr.

Das Alkoholat fängt bei etwa 80° an zu sieden. Zuerst gehen Spuren von Alkohol über. Bei der ersten Destillation steigt das Thermometer ziemlich gleichmässig, als wenn man ein Gemisch verschiedener Substanzen unter Händen hätte.

Bei 95° zeigte sich stets eine Trübung, welche augenscheinlich durch das sich bei der Zersetzung bildende Wasser verursacht wird. Bei weiterer Destillation teilt sich die Menge bald in zwei Hauptfraktionen. Der Siedepunkt der ersten liegt bei 87°–90°. Es ist das von Natterer[1]) zuerst beobachtete Hydrat des Monochloraldehyds von der Zusammensetzung $CH_2ClCHO + {}^1/_2H_2O$. Es zeigte genau

[1]) Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, XC. 1884.

die von demselben angegebenen Eigenschaften dieses Körpers. Es hat einen starken unangenehmen Geruch und erstarrt in Berührung mit conc. Schwefelsäure zu einer weissen, porzellanartigen Masse, welche den wasserfreien Chloraldehyd darstellt.

Der Siedepunkt der zweiten Hauptfraktion liegt bei 155°–157° und besteht aus Monochloracetal. Die Zersetzung verläuft also in der Hauptsache nach der Gleichung:

$$2\ \begin{matrix} CH_2ClCHOH \\ >O \\ C_2H_5 \end{matrix} = CH_2ClCHO + CH_2ClCH(OC_2H_5)_2 + H_2O.$$

Von dem Aldehyd haben sich 81 %, von dem Acetal 92 % der überhaupt in dem Sinne der Gleichung möglichen Ausbeute gebildet. Der Aldehyd hat sich teilweise weiter kondensiert und vollständig zersetzt. Es blieb bei jeder Destillation eine geringe Menge schwarzen, kohligen Rückstandes, der einen scharfen durchdringenden Geruch hatte und an der Luft rauchte.

Ein „erstes" Condensationsprodukt des Monochloraldehydalkoholates von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} CH_2ClCH^{OC_2H_5} \\ >O \\ CH_2ClCH_{OC_2H_5} \end{matrix}$$

vom Siedepunkte 163°–165°, welches zuerst O. Jakobsen erwähnt und dessen Existenz später auch Abeljanz bestätigt, habe ich durch Destillation, des reinen Alkoholates nicht erhalten. Auch bei wiederholter Destillation habe ich ein Steigen des Thermometers über 160° überhaupt nicht beobachtet.

Selbst im luftverdünnten Raume ist eine Destillation des Alkoholates von derselben Zersetzung begleitet. Bei 50 mm Druck fing es bei 40° an zu sieden. Der Siedepunkt hielt sich einige Zeit bei

45°, um dann allmählig bis 70° zu steigen. Unter diesen Umständen ist es leicht erklärlich, dass eine Dampfdichtebestimmung nicht das erwartete Resultat ergab. O. Jakobsen giebt als Siedepunkt des Monochloraldehydalkoholates, den er gleichfalls durch Zersetzen des Dichloräthers durch Wasser erhalten hat, 95°—96° an. Nach dem oben Gesagten ist es nicht gut möglich, dass er reines Monochloraldehydalkoholat unter Händen gehabt hat.

Darstellung von Monochloraldehyd aus Monochloraldehydalkoholat.

Die Darstellung des Aldehyds aus dem Alkoholate geschieht in gleicher Weise, wie O. Natterer denselben aus dem Monochloracetal gewonnen hat.

250 gr. Monochloraldehydalkoholat (2 Mol.) werden mit 91 gr. wasserfreier Oxalsäure (1 Mol.) in einen Rundkolben gebracht und im Ölbade allmählig auf 150° erhitzt. Der Kolben ist mit einem schräg aufwärts stehenden Kühler verbunden und dieser wieder mit einem abwärts gerichteten Kühler in Verbindung gesetzt. Durch den ersten lässt man Wasserdampf streichen; durch den zweiten leitet man kaltes Wasser. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$2\,CH_2ClCHOH \begin{matrix} >O \\ C_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,CH_2ClCHO + 2\,H_2O.$$

Der etwa mitgerissene Oxalsäureäther wird in dem ersten Kühler kondensiert und fliesst in den Kolben zurück. Der Aldehyd, welcher bei 87°—90° siedet,

passiert den ersten Kühler ungehindert und kondensiert sich in dem zweiten. Die Destillation beginnt bei 80°, wo zunächst etwas Alkohol übergeht. Bei 100° ist die Reaktion schon ziemlich vollendet. Die Oxalsäure löst sich dabei allmählig auf. Aus dem erhaltenen Produkt gewann ich nach zweimaliger Destillation 157 gr. von dem Hydrat des Monochloraldehyds $CH_2ClCHO + {}^1/_2H_2O$, das sind 90 Prozent der theoretisch möglichen Ausbeute.

Es ist dies demnach der einfachste Weg der Darstellung von Monochloraldehyd aus dem Dichloräther.

Darstellung von Monochloracetal aus Monochloraldehydalkoholat.

Es stand zu erwarten, dass das Monochloraldehydalkoholat mit Alkohol und einem wasserentziehenden Mittel leicht in Acetal übergehen würde, da sich dieses, wie wir gesehen haben, schon bei der einfachen Destillation des Alkoholates bildet. Lässt man dieses zu überschüssigem in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigten Alkohol fliessen, so tritt Erwärmung ein. Nach längerem Stehen entfernt man die Salzsäure durch gepulverten Marmor. Destillirt man jetzt, so zeigt sich, dass fast alles Aldehydalkoholat in Acetal übergeführt ist. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$CH_2ClCH\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix} + C_2H_5OH = CH_2ClCH(OC_2H_5)_2 + H_2O.$$

Monochloräthylmethylacetal.

Da die Umwandlung des Alkoholates in einfaches Acetal sehr glatt von Statten geht, so mussten sich auf dieselbe Weise, wenn man statt des Aethyl-

alkohols irgend einen andern Alkohol anwandte, auf bequeme Weise gemischte Acetale darstellen lassen, wenn sie sich überhaupt bilden. Zu diesem Zwecke wurden 50 gr. Alkoholat mit Methylalkohol zusammengebracht; in das Gemisch wurde Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet und längere Zeit stehen gelassen. Alsdann wurde die Salzsäure durch gepulverten Marmor entfernt. Bei der ersten Destillation des Produktes stieg das Thermometer ziemlich gleichmässig von 50°—160°. Der bei weitem grösste Theil ging erst über 100° über. Bei fortgesetzter Destillation machte sich eine Trennung in einen niedrig siedenden Teil, Dimethylacetal und in einen hochsiedenden Diaethylacetal bemerkbar. Ein gemischtes Acetal in fassbarer Menge hatte sich nicht gebildet. Es scheint demnach, als wenn sich dasselbe überhaupt nicht darstellen lässt, da auch nach R. Rübenkamp[1]) bei der Einwirkung von Natriummethylalkoholat auf Aldehydaethylchlorid, sowie von Natriumaethylalkoholat auf Aldehydmethylchlorid kein gemischtes Acetal entsteht, sondern in beiden Fällen Diaethyl- neben Dimethylacetal.

Verbindung von Monochloraldehyd mit Phenylhydrazin.

4 gr. Monochloraldehyd (1 Mol.) wurden mit 7,7 gr. salzsaurem Phenylhydrazin (3 Mol.) und 50 gr. essigsaurem Natrium in einen Kolben mit 100 gr. Wasser gebracht. Es entstand sogleich ein schmutzig gelb-grüner Niederschlag. Um den Niederschlag zu lösen wurde Alkohol hinzugefügt und auf dem Wasserbade erwärmt. Der anfängliche Niederschlag ging dabei in Lösung. Nach mehrstündigem

[1]) Ann. 225, S. 267.

Kochen wurde von dem geringen Niederschlag ab filtriert und aus dem Filtrat durch Zusatz von Wasser ein hellgelber Körper ausgefällt. Der Niederschlag wurde, um ihn von anhaftenden essigsaurem Natrium zu befreien, mit Wasser und alsdann mit wenig Alkohol gewaschen. Der so erhaltene Körper löst sich leicht in Aceton, Äther, Benzol, schwer in Alkohol, ist fast unlöslich in Ligroin und Wasser. Die Hauptmenge wurde in Benzol gelöst und dieses im Exsiccator über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Ich erhielt so schöne gelbe zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche den Schmelzpunkt 169° zeigten. Eine Stickstoffbestimmung ergab: N = 11,33 %. Hieraus lässt sich auf einen Körper von der Zusammensetzung:

$$CH = N - NH\ C_6H_5$$

$$CH = N - NH\ C_6H_5 \text{ schliessen.}$$

N berechnet = 10,91 %.

In der That stimmt derselbe im Schmelzpunkt und seinen sonstigen Eigenschaften mit dem von E. Fischer[1]) aus Glyoxal und Phenylhydrazin und dem von Pinner[2]) aus Trichlormilchsäure und Phenylhydrazin dargestellten Glyoxaldiphenylhydrazin überein. Es hat demnach hier dieselbe Oxydation stattgefunden, wie sie E. Fischer bei der Behandlung der Zuckerarten mit essigsaurem Phenylhydrazin beobachtet. Es findet eine Oxydation auf Kosten des im Überschuss vorhandenen Phenylhydrazins statt, so dass statt des Hydrazons ein Osazon gebildet wird. Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$CH_2ClCHO + 3\,C_6H_5NH - NH_2 = \begin{matrix} CH = N - NHC_6H_5 \\ | \\ CH = N - NHC_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5NH_2 + NH_4Cl.$$

[1]) Ber. 17, 575.

[2]) Ber. 17, 2001.

Dichloraldehydalkoholat.

Die Darstellung des Dichloraldehydalkoholates aus Trichloräther geschah in gleicher Weise, wie die des Monochloraldehydalkoholates aus dem Dichloräther. Die Einwirkung des Wassers auf Trichloräther ist jedoch bei weitem nicht so heftig, als auf Dichloräther. Man kann hier gleich die ganze Menge des Wassers mit dem Äther zusammenbringen, ohne eine allzu stürmische Reaktion befürchten zu müssen. Ein häufiges Umschütteln ist hier besonders geboten; ausserdem muss man die Flüssigkeiten mindestens einen Tag mit einander in Berührung lassen, um die Zersetzung vollständig zu Ende zu führen. Das auf diese Weise erhaltene Produkt zeigte dieselben physikalischen Eigenschaften, wie das Monochloraldehydalkoholat.

Die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Subst.	AgCl	Cl gef.	Cl berechnet auf $CHCl_2CH\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix}$
I	0,179	0,3	41,56	44,65
II	0,1905	0,375	41,55	44,65

Ich hatte demnach kein reines Dichloraldehydalkoholat erhalten, ein Umstand, der wohl auf Beimengungen des Trichloräthers zurückzuführen ist. Diese Beimengungen waren demnach nicht, wie bei Dichloräther in Wasser löslich. Es ist anzunehmen, dass dieselben in Acetalen bestehen, da deren Bildung bei Gegenwart von Feuchtigkeit bei der Destillation des Äthers sehr leicht möglich ist. Da die Acetale in Wasser unlöslich sind, so müsste in dem angenommenen Falle reines Dichloraldehydalkoholat in der wässrigen Lösung enthalten sein. In der That erhielt ich durch Aussalzen mit $CaCl_2$,

wenn auch nur geringe Mengen, reines Dichloraldehydalkoholat, dessen Chlorbestimmung das gewünschte Resultat ergab.

Subst.	AgCl	Cl gef.	Cl berechnet auf $CHCl_2CH\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix}$
0,331	0,594	44,50	44,65
0,3185	0,57	44,38	44,65

Bei der Destillation von Dichloraldehydalkoholat zeigte sich dieselbe Erscheinung wie beim Monochloraldehydalkoholat. Es zersetzte sich in analoger Weise nach der Gleichung

$$2\,CH_2Cl_2CH\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix} = CHCl_2CH(OC_2H_5)_2 + CHCl_2CHO.$$

Der Verlauf der Zersetzung ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich. Angewandt sind 100 gr.

Temperatur	Reihenfolge der Destillation. I	II	III
80°—100°	15 gr.	12 gr.	11 gr.
100°—110°	35 gr.	45 gr.	45 gr.
110°—170°	19 gr.	9 gr.	8 gr.
170°—180°	26 gr.	26 gr.	25 gr.
Summa	95 gr.	92 gr.	89 gr.

Die Hauptfraktionen lagen demnach zwischen 100°—110° und 170°—180°. Der wasserfreie Dichloraldehyd siedet bei 88°—90°. Es schien daher, als wenn hier die Zersetzung anders als in dem erwarteten Sinne verlaufen war. Das Produkt zwischen 100°—110° wurde noch besonders einer wiederholten Destillation unterworfen. Fast die ganze Menge ging

konstant bei 105° über. Eine Chlorbestimmung hatte folgendes Ergebnis:

	Subst.	AgCl	Cl
I	0,222	0,4668	47,73 %
II	0,1945	0,3728	47,53

Der Dichloraldehyd verlangt 62,83 % Chlor. Es musste hier demnach, wie beim Monochloraldehyd ein Hydrat des Aldehydes vorliegen. Ein Körper von der Zusammensetzung $CHCl_2CHO + 2\,H_2O$ stimmt fast genau auf den erhaltenen Chlorgehalt. Er verlangt 47,65 % Cl; während ich im Mittel 47,63 % Cl gefunden hatte. Ein Dichloraldehyd mit einem Molekül Wasser (Siedepunkt 114°) ist schon früher zufällig erhalten worden. Das von mir erhaltene Produkt als ein zufälliges Gemisch von Aldehyd und Wasser anzusehen, ist deshalb nicht gut möglich, weil es bei wiederholter Destillation genau denselben Siedepunkt (105°) zeigte.

Um jedoch jeden Zweifel auszuschliessen, dass der vorliegende Körper aus Aldehyd und Wasser bestand, versuchte ich denselben in den wasserfreien Aldehyd überzuführen. Zu diesem Zwecke wurde ein Quantum des Hydrates in Kältemischung abgekühlt und zu demselben nach und nach etwa die Hälfte gleichfalls in Kältemischung abgekühlter konzentrierter Schwefelsäure unter Umschütteln hinzugefügt. Beide Flüssigkeiten vermischen sich zunächst zu einer klaren Lösung; nach kurzer Zeit jedoch schied sich eine weisse porzellanartige Masse aus. Die so erhaltene feste Modifikation des wasserfreien Dichloraldehyds wurde durch absaugen und waschen mit wenig Wasser und Alkohol von der Mutterlauge befreit und mit einer neuen Menge konzentrierter Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Jetzt ging der reine Dichloraldehyd bei 88°–90° über und erstarrte

sehr bald wieder zu einer festen porzellanartigen Masse. Eine Chlorbestimmung bestätigte die Annahme, dass hier wasserfreier Aldehyd vorlag.

Subst.	AgCl	Cl gef.	Cl berechn.
0,3042	0,771	62,88	62,83.

Die zweite Hauptfraktion erhielt ich zwischen 170° und 180°; dieselbe besteht aus Dichloracetal, was schon der charakteristische obstartige Geruch anzeigte und eine Chlorbestimmung bestätigte.

		Cl	$C_2H_2Cl_2O$
Subst.	AgCl	gef.	berechn. auf
0,292	0,448	38,05	37,97.

Es erscheint auffällig, dass verhältnismässig viel weniger Acetal gebildet ist, als beim Monochloraldehydalkoholat. Dies hat zum Teil seinen Grund darin, dass bei der hohen Temperatur ziemlich starke Zersetzung eintrat. Ich erhielt einen kohligen schwarzen Rückstand, aus dem sich beim stehen an der Luft lange Nadeln ausschieden. Dieselben wurden durch umkrystallisieren aus Alkohol als weisse glänzende Nadeln erhalten, welche leicht sublimierten und den Schmelzpunkt 70° zeigten. Leider war die erhaltene Menge nur so gering, dass ich auf eine nähere Untersuchung des Körpers verzichten musste.

Dichloraldehyd.

In derselben Weise, wie den Monochloraldehyd aus dem Monochloraldehydalkoholat stellte ich den Dichloraldehyd aus dem Dichloraldehydalkoholat durch Destillation mit Oxalsäure dar. Als das Gemisch bis auf 85° erwärmt war, begann die Destillation und war nach 2 Stunden bei allmähliger

Steigerung der Temperatur auf 150° vollendet. Als ich das erhaltene Rohprodukt der fraktionierten Destillation unterwarf, zeigte sich, dass ich auch auf diese Weise keinen wasserfreien Aldehyd erhalten hatte. Während dieser, wie schon erwähnt, den Siedepunkt 88°–90° hat, erhielt ich ein Produkt, welches bei wiederholter Destillation bei 98° siedete. Eine Chlorbestimmung hatte folgendes Resultat:

	Subst.	AgCl	Cl
I	0,3015	0,4243	34,90
II	0,3046	0,426	34,68
III	0,313	0,4414	34,97.

Der Chlorgehalt stimmt genau auf einen Dichloraldehyd von der Zusammensetzung $CHCl_2CHO+5H_2O$. Durch Stehenlassen des Körpers über H_2SO_4 in Kältemischung erhielt ich wie oben den wasserfreien Dichloraldehyd. Es muss demnach auch hier ein Hydrat des Aldehydes vorliegen, da auch bei wiederholter Destillation (6 mal.) sich weder erheblich die Mengenverhältnisse noch der Siedepunkt änderte. Es würde demnach Dichloraldehyde von folgender Zusammensetzung geben:

$CHCl_2CHO + H_2O$	Siedepunkt	114°
$CHCl_2CHO + 2H_2O$	„	105°
$CHCl_2CHO + 5H_2O$	„	98°
$CHCl_2CHO$ —	„	88°—90°.

Dichloracetal.

In analoger Weise, wie das Monochloracetal aus dem Monochloraldehydalkoholat wurde das Dichloracetal aus dem Dichloraldehydalkoholat gewonnen.

Verbindung von Dichloraldehyd mit Phenylhydrazin.

Durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Dichloraldehyd resultiert derselbe Körper, den man aus Monochloraldehyd und überschüssigem Phenylhydrazin erhält. Die Reaktion muss daher nach folgender Gleichung verlaufen:

$$CHCl_2CHO + 2\,C_6H_5NH{-}NH_2 = \begin{matrix} CH{=}N{-}NHC_6H_5 \\ | \\ CH{=}N{-}NHC_6H_5 \end{matrix} + H_2O + 2\,HCl.$$

Glyoxim.

Dichloraldehyd (1 Mol.) und salzsaures Hydroxylamin (2 Mol.) werden mit Na_2CO_3 bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, gelinde erwärmt und wieder neutralisiert, bis auch nach längerem Erwärmen die Flüssigkeit schwach alkalisch bleibt. Alsdann wird mit Äther extrahiert. Aus dem verdunstenden Äther scheiden sich farblose durchsichtige schön ausgebildete Krystalle aus. Der erhaltene Körper zeigte sich identisch mit dem von O. Meyer aus Glyoxal und Hydroxylamin und von Pinner aus Trichlormilchsäure und Hydroxylamin erhaltenen „Glyoxim".

Es hatte den Schmelzpunkt 174°. Eine Stickstoffbestimmung ergab 32,23 %, während Glyoxim 31,88 % verlangt. Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$CHCl_2CHO + 2\,NH_2OH = \begin{matrix} CH{=}NOH \\ | \\ CH{=}NOH \end{matrix} + H_2O + 2\,HCl.$$

Darstellung von β-Chlormilchsäureäther aus Monochloraldehyd.

Annähernd wasserfreie Blausäure wurde im Überschuss mit Chloraldehyd in Flaschen eingeschlossen und diese im Wasserbade mehrere Stunden auf 50° erwärmt. Nach dem Erkalten wurden die Flaschen geöffnet und die überschüssige Blausäure verjagt. Das erhaltene Cyanhydrin wurde mit Alkohol versetzt und in die Mischung Salzsäure eingeleitet. Unter starker Wärmeentwickelung geht die Verseifung und zugleich auch die Ätherificierung vor sich.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Chlormilchsäureäther.

100 gr. essigsaures Natrium und 100 gr. β-Chlormilchsäureäther wurden in Wasser gelöst. Zu der Lösung wurden 71 gr. Phenylhydrazin hinzugefügt und soviel Alkohol, dass sich das Phenylhydrazin in der ganzen Flussigkeit klar löst. Jetzt wurde auf dem Wasserbade 24 Stunden erwärmt. Die ursprünglich hellgelbe Flüssigkeit färbt sich allmählig tief rot und schliesslich bildet sich an der Oberfläche eine schwarze Schicht. Der grösste Teil des Alkohols wird jetzt aus dem Wasserbade abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt. Hierdurch wird ausser der bereits in der Flüssigkeit suspendierten Masse noch ein gelber flockiger Niederschlag erzeugt. Lässt man einige Zeit in der Kälte stehen, so erstarrt der dunkle Niederschlag zu einer zähen Krystallmasse. Durch absaugen und waschen mit wässrigem Alkohol reinigt man zunächst den erhaltenen Körper und krystallisiert ihn alsdann aus Alkohol einige Male

um. Aus den zurückbleibenden harzigen Produkten kann man durch Ligroin die letzten Spuren leicht ausziehen. Man erhält so schliesslich grosse bernsteinfarbige Krystalle, welche unlöslich sind in Wasser, dagegen löslich in den bekannten anderen Lösungsmitteln. Der Körper schmilzt bei 115°. Eine quantitative Analyse ergab folgendes:

		berechnet auf $C_{11}N_2H_{14}O_2$
N =	I 13,8 %	13,6 %
	II 13,38 %	
C =	I 64,52	64,08 %
	II 63,70	
H =	I 7,24	6,80 %
	7,38	
O =	—	15,52
		100.

Die Analyse stimmt demnach auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_{11}N_2H_{14}O_2$ und lässt schliessen, dass die Reaktion im Sinne folgender Gleichung verlaufen ist:

$$CH_2ClCHOHCOOC_2H_5 + C_6H_5NH{-}NH_2 =$$

$$C_6H_5N_2H{<}\begin{matrix}CH_2\\|\\CH{-}COOC_2H_5\end{matrix} + H_2O + HCl.$$

Es ist wahrscheinlich, dass die beiden Wasserstoffatome des einen Stickstoffatoms mit dem Chlor und der Hydroxylgruppe des Milchsäureäthers als HCl und H_2O ausgetreten sind. Der erhaltene Körper reduciert nämlich Fehlings Lösung nicht mehr. Auch gelang es nicht, ihn mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren oder mit Methyljodid zu methylieren. Phenylcyanat und Phenylsenföl waren ebenfalls ohne Einwirkung. Doppelsalze mit Platin-

chlorid u. s. w. konnte ich nicht erhalten. Es ist daraus zu schliessen, dass der erhaltene Körper folgende Konstitution hat:

$$C_6H_5NH-N<\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH-COOC_2H_5.\end{matrix}$$

In alkoholischer Salzsäure löst er sich klar auf, aber nach kurzer Zeit scheiden sich in grosser Menge Blättchen von salzsaurem Phenylhydrazin aus. Die gleiche Wirkung hat Schwefelsäure; die Zersetzung geht jedoch viel langsamer vor sich.

Durch Behandeln mit überschüssigem alkoholischem Alkali wird der Äther leicht verseift. Aus der alkalischen Lösung wird durch Zusatz von Säuren die freie Säure als gelber Niederschlag gefällt. Dieselbe löst sich fast gar nicht in kaltem und schwer in heissem Wasser. Aus letzterem wird sie rein als feine hellglänzende zu Büscheln vereinigte Nadeln erhalten. Dieselben zeigen den Schmelzpunkt 187 °.

Die Säure löst sich leicht in wässrigem Ammoniak. Das Ammoniaksalz ist jedoch unbeständig. Die Lösung trübt sich und scheidet sehr bald einen braunen Niederschlag ab. Durch Umsetzung des Ammoniumsalzes mit anderen Metallsalzen, z. B. mit essigsaurem Blei, Zinnchlorür und Silbernitrat erhielt ich dichte weisse Niederschläge. Das Quecksilbersalz ist rötlich, fleischfarben, das Kupfersalz braun.

Alle diese Salze zersetzten sich jedoch an der Luft sehr bald, sofort beim Kochen. Das Bleisalz ist am beständigsten.

Zum Schluss kann ich nicht unterlassen, den Herren Prof. Dr. A. Michaelis und Dr. F. Fritsch für ihren Rat, durch den sie mich bei dieser Arbeit unterstützt haben, auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.